

含云母方解石型萤石矿的浮选柱分选试验研究

刘忠义^{1,2}, 马子龙², 刘杰^{1,2}, 龙飞^{1,2}

(1. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 2221116;

2. 国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 江苏 徐州 221116)

摘要: 湖南某选矿厂萤石矿嵌布粒度细, 云母和方解石含量较高, 脉石矿物组成复杂, 造成实际生产中粗精矿品位低, 扫选回收能力不足, 为此, 采用旋流-静态微泡浮选柱对该矿石进行了浮选试验研究。试验确定浮选条件为处理量 0.40 t/h, 粗选药剂用量碳酸钠 2000 g/t, 水玻璃 1200 g/t, 油酸 140 g/t, 扫选油酸用量 50 g/t, 通过“一粗一扫”浮选连续扩大试验, 可获得粗精矿品位 77.93%, 回收率 91.59%, 较同期现场生产指标分别提高了 3.98%、4.08%, 取得了较好的浮选效果。粒度分析结果表明, 相较于浮选机, 浮选柱对 $-38\mu\text{m}$ 颗粒回收效果好, 分选效率高。

关键词: 方解石型萤石; 云母; 浮选柱; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.02.012

中图分类号: TD951

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2019) 02-0060-05

萤石 CaF_2 广泛地应用于化工、冶金、水泥、光学等行业, 是重要的战略资源。随着经济的发展和资源的匮乏, 萤石的地位显得越来越重要^[1-2]。我国萤石矿储量丰富, 但是主要以伴生矿为主, 单一矿石较少。由于伴生矿矿石性质较为复杂, 微细粒矿物不均匀嵌布等原因, 造成了分选作业难度大、工艺流程长、浮选指标低等问题^[3-4]。

萤石浮选主要技术难点为原生矿床矿石共生关系复杂, 萤石与含钙脉石矿物嵌布粒度极细且表面物理化学性质相似, 常规浮选难以实现有效分离; 其次, 部分萤石矿来源于金属尾矿的二次回收利用^[5]。因此不仅需要选择性、适应性较强的浮选药剂, 同时选择高效分选、成本更低的浮选设备也是萤石浮选分离的重中之重。近年, 旋流-静态微泡浮选柱不仅适用于金属矿选别, 同时在萤石、煤等分选、废水处理中也取得理想的效果。其中旋流段重力场和离心力场的结合降低浮

选粒度下限, 管流段射流微泡、高度紊流矿化作用, 促进微细颗粒黏附和碰撞, 提高其回收率^[6-7]。陈文胜等^[8]针对低品位难选萤石矿考察了浮选柱设备参数等因素对萤石浮选效果影响。周晓华等^[9]利用旋流-静态微泡浮选柱采用一粗两精流程获得品位 98% 的萤石精矿, 不仅简化流程, 同时降低能耗。

湖南某萤石矿由于矿物间嵌布粒度微细, 含钙脉石物化性质相似, 云母含量较高, 实际生产难以进行有效分选。针对其生产过程中粗选精矿品位低, 扫选回收能力不足等问题, 拟采用旋流-静态微泡浮选柱进行了浮选试验研究。

1 矿石性质与试验设备

1.1 原矿性质分析

化学多元素分析结果见表 1, 矿石主要成分及含量见表 2。

收稿日期: 2018-03-07; 改回日期: 2018-04-11

基金项目: 国家科技支撑计划课题—赤铁矿反浮选尾矿二次分选关键技术与工艺系统 (2014BAB01B05)

作者简介: 刘忠义 (1992-), 男, 硕士研究生在读, 研究方向为有色金属及非金属矿选矿技术研究。

表1 原矿多元素分析结果 / %
Table 1 Results of multi-element analysis of the raw ore

CaF ₂	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
43.82	6.57	23.51	12.87	2.69	1.50

表2 矿石中主要矿物含量
Table 2 The main mineral content in ore

矿物组成	萤石	云母类	方解石	褐铁矿	泥质黏土矿物
含量 / %	44.16	35.61	6.71	2.13	4.75

从表1、2可以看出矿石主要成分为萤石，其次为云母类、方解石、褐铁矿和粘性矿。矿石中CaF₂含量为43.82%，属于中高品位萤石矿，矿石中金属含量较低，不作为有用矿物回收。

对原矿综合样进行粒级分析，原矿不同粒级分布结果见表3。

表3 原矿粒度分布结果
Table 3 Distribution of particle size of the raw ore

粒级 / mm	粒级分布率 / %	萤石品位 / %	原矿 CaCO ₃ / %
+0.045	6.95	25.59	1.67
-0.045+0.038	8.68	40.52	3.83
-0.038+0.020	44.09	43.49	5.92
-0.020+0.010	35.06	47.38	8.22
-0.010	5.22	50.02	9.75
总计	100.00	43.69	6.45

从表3可知，原矿磨矿细度-45 μm 93.05%，其中-38 μm 粒级含量为84.37%且萤石品位在40%以上。对原矿不同粒级分布分析表明，目的矿物主要分布在细粒级中，这不仅增加了常规浮选设备分选萤石与脉石矿物的难度，而且也是浮选机分选效果不佳的原因之一。

1.2 试验设备

本次连选试验采用的旋流-静态微泡浮选柱系统，主要包括调浆系统、柱分选系统和液位自动控制系统，最终确定试验流程为一粗一扫流程，柱分选系统采用1台Φ(400×4000) mm粗选浮选柱和1台Φ(300×4000) mm扫选浮选柱、1台Φ(1000×1000) mm粗选搅拌桶、1套液位自动控制系统以及配套管道、阀门等组成。

2 试验内容及结果

2.1 处理量试验

浮选柱处理量在一定程度上决定了矿浆浮选时间，对浮选指标具有重要影响。首先进行单一粗选处理量试验，选定粗选浮选柱循环泵压力为0.25 MPa、浮选柱吸气量2.0 m³/h，碳酸钠用量1700 g/t，水玻璃用量1200 g/t，油酸用量140 g/t的条件下，分析不同处理量对浮选指标的影响，试验结果见图1。

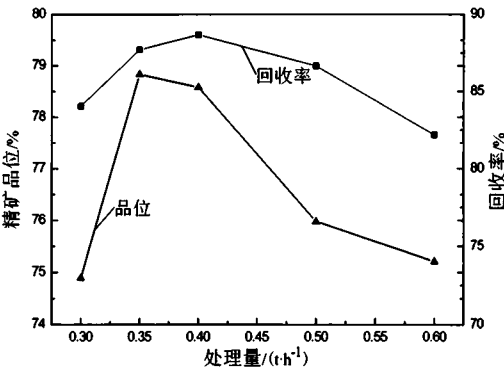


图1 处理量对浮选效果的影响

Fig. 1 Effect of the treatment dosage on flotation

从图1可以看出，精矿品位和回收率随着处理量的增加呈现先增加后逐渐降低的趋势。当处理量为0.35 t/h时，精矿品位最高为78.83%，回收率为87.71%；处理量为0.40 t/h时，精矿品位为78.53%，回收率为88.69%。在精矿品位相当的情况下，尽可能多回收目的矿物，综合考虑确定较佳处理量为0.40 t/h。

2.2 碳酸钠用量试验

碳酸钠不仅可以调节溶液pH值，同时还有分散抑制方解石作用，有利于微细颗粒矿物的浮选^[10]。此外，萤石矿表面定位离子和Ca²⁺溶解度与pH值有关，影响阴离子捕收剂捕收作用和矿物可浮性。粗选浮选柱参数不变，处理量0.40 t/h，水玻璃用量1200 g/t，油酸用量140 g/t进行碳酸钠用量试验，试验结果见图2。

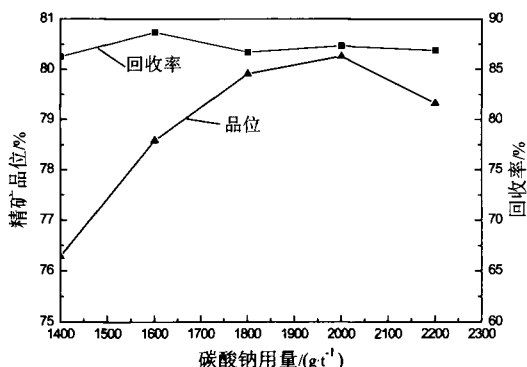


图 2 碳酸钠用量对浮选效果的影响

Fig. 2 Effect of sodium carbonate dosage on flotation

从图 2 可以看出，随着碳酸钠用量的增加，萤石精矿品位先升高后降低，而回收率波动不大。碳酸钠用量为 2000 g/t 时，精矿品位达到最大值为 80.26%，回收率为 87.34%。这说明碳酸钠的使用有助于目的矿物的回收，但是用量过大时会对矿浆 pH 值产生大幅影响，抑制部分矿物的上浮，导致萤石品位下降。综合考虑选取碳酸钠用量为 2000 g/t。

2.3 水玻璃用量试验

水玻璃对硅酸盐、碳酸盐脉石矿物具有良好的抑制作用^[11-12]。但是过量的硅酸钠水解组分 $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ 、 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ 与萤石表面的 Ca^{2+} 发生吸附作用，从而抑制萤石可浮性^[13-14]。试验处理量 0.40 t/h，碳酸钠用量 2000 g/t，油酸用量 140 g/t，探究水玻璃用量对萤石浮选效果的影响，结果见图 3。

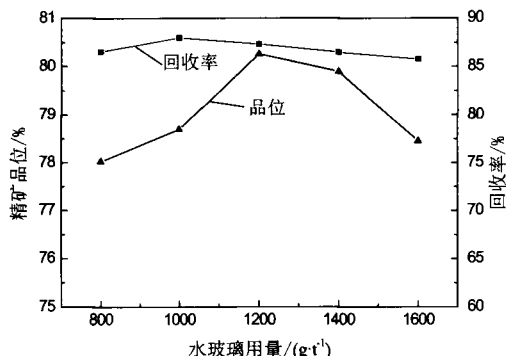


图 3 水玻璃用量对浮选效果的影响

Fig. 3 Effect of sodium silicate dosage on flotation

由图 4 可以看出，随着水玻璃用量的增加，萤石精矿品位先升高后降低，而回收率先缓慢增加后降低，逐渐趋于稳定。主要因为少量水玻璃

有利于抑制脉石矿物，而过量的水玻璃水解组分和硅酸胶粒可能与萤石表面 Ca^{2+} 发生化学反应，或者通过竞争吸附解吸矿物表面已经吸附的油酸，使萤石矿物表面疏水性降低受到抑制。水玻璃用量为 1200 g/t 时，精矿品位最高为 80.26%，在回收率相差不大的情况下，最终选定水玻璃用量为 1200 g/t。

2.4 油酸用量试验

萤石捕收剂种类繁多，主要分为脂肪酸类、改性脂肪酸类、组合捕收剂和新型捕收剂，由于油酸成本低、来源广等优点常作为萤石捕收剂^[1,15-16]。本文采用油酸为捕收剂，处理量 0.40 t/h，碳酸钠用量 2000 g/t，水玻璃用量 1200 g/t，考察油酸用量对萤石浮选效果的影响，试验结果见图 4。

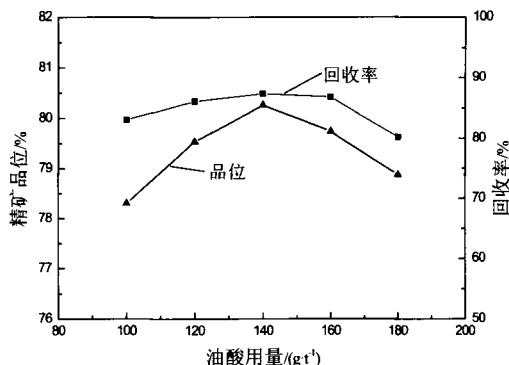


图 4 油酸用量对浮选效果的影响

Fig. 4 Effect of oleic acid dosage on flotation

从图 4 可以看出，油酸用量为 100 ~ 140 g/t 时，精矿品位和回收率逐渐升高，此时油酸以化学吸附的形式优先吸附于萤石矿物表面；油酸用量为 140 g/t，精矿品位和回收率最高；随着油酸用量增加，油酸与萤石矿物表面通过烷烃疏水键形成双层吸附达到饱和，而过量的油酸组分 RCOO^- 与矿浆中脉石表面金属离子发生化学反应，表面疏水性增强，导致精矿品位和回收率降低，因此油酸用量为 140 g/t。

2.5 连选试验

由粗选条件试验可知，浮选柱粗选指标较现场浮选机一粗一扫流程指标，粗精矿品位有大幅度提高，但是回收率略低。为了尽可能多回收目的矿物，增加扫选阶段，并在此基础上，对油酸用量进行了探索，结果见图 5。

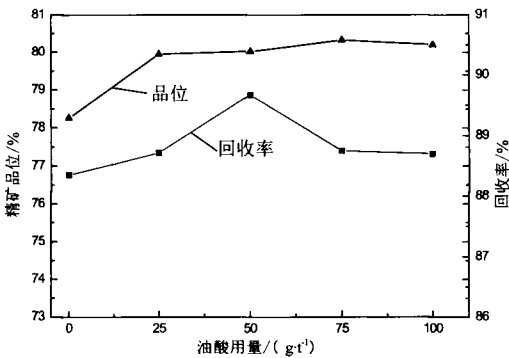


图 5 扫选油酸用量对浮选效果的影响

Fig. 5 Effect of scavenging oleic acid dosage on flotation

从图 5 可以看出，随着扫选油酸用量增加，精矿品位先增加后基本保持不变，回收率为先增加后降低的趋势，在油酸用量为 50 g/t 时，回收率最高为 89.67%，指标较稳定且优于现场当班数据，因此确定扫选油酸用量为 50 g/t。

2.6 连选试验

为考察设备的可靠性和指标的稳定性，在条件试验的基础上进行 6 班 48 h 连选试验，试验结果见表 5。

表 5 浮选柱试验结果和浮选机浮选指标

Table 5 Results of flotation column test and flotation index of flotation cell

班次	浮选柱					浮选机				
	原矿品位 /%	原矿 CaCO ₃ /%	精矿品位 /%	尾矿品位 /%	回收率 /%	原矿品位 /%	原矿 CaCO ₃ /%	精矿品位 /%	尾矿品位 /%	回收率 /%
1	44.05	15.96	75.80	8.88	90.44	42.56	4.85	76.44	14.06	82.06
2	43.61	4.68	76.86	7.32	91.97	44.57	4.01	78.48	13.81	83.75
3	42.74	8.52	74.06	8.03	91.09	43.99	9.52	70.54	11.77	87.91
4	43.22	4.76	77.79	7.88	90.98	44.44	5.51	72.49	8.72	91.37
5	43.39	3.01	78.20	7.07	91.91	43.11	4.60	73.78	8.02	91.32
6	43.88	2.51	80.01	6.57	92.63	42.72	6.85	71.96	10.24	88.64
均值	43.63	6.18	77.93	7.54	91.59	43.57	5.89	73.95	11.10	87.51

通过 48 h 连选试验可以看出，在原矿品位相当且浮选柱原矿 CaCO₃ 含量高于浮选机的基础上，精矿品位相较于浮选机品位提高了 3.98%，回收率提高了 4.08%，达到了预期效果。后续对连选产品进行了分析，分析结果见表 6、7。

表 6 精矿粒度分布结果

Table 6 Distribution of particle size of the concentrate

粒级 /mm	浮选柱精矿		浮选机精矿	
	粒级分布率 /%	品位 /%	粒级分布率 /%	品位 /%
+0.045	7.84	68.60	9.80	61.27
-0.045+0.038	11.70	76.02	11.73	70.65
-0.038+0.020	41.14	78.26	41.30	74.98
-0.020+0.010	34.59	80.08	33.24	77.13
-0.010	4.73	82.17	3.93	78.84
总计	100.00	78.05	100.00	73.99

表 7 尾矿粒度分布结果

Table 7 Distribution of particle size of the tailing

粒级 /mm	浮选柱精矿		浮选机精矿	
	粒级分布率 /%	品位 /%	粒级分布率 /%	品位 /%
+0.045	14.45	5.35	13.51	5.53
-0.045+0.038	9.58	6.79	9.28	7.86
-0.038+0.020	38.55	7.65	39.03	10.79
-0.020+0.010	33.47	8.29	34.12	13.40
-0.010	3.95	10.18	4.06	15.74
总计	100.00	7.55	100.00	10.90

由表 6、7 可以看出，浮选柱精矿在 +45 μm 分布相较于浮选机精矿含量较低，而在 -38 μm 分布含量较高，同时各粒级组分品位较高；同时从尾矿各粒级分布含量可以看出，-38 μm 部分较浮选机含量少且品位低，-38 μm 粒级颗粒大多数为泡沫产品，说明浮选柱针对微细粒矿物富集和回收能力比浮选机强。

3 结 语

(1) 经过条件试验确定了处理量和药剂用量, 浮选处理量 0.4 t/h, 粗选段碳酸钠用量 2000 g/t, 水玻璃 1200 g/t, 油酸用量 140 g/t, 扫选油酸用量 50 g/t。

(2) 通过浮选柱连选试验可以获得的粗精矿品位 77.93%, 回收率 91.59%, 较同期生产现场品位提高 3.98%, 回收率增加 4.08%。

(3) 通过分析浮选柱和浮选机产品不同粒级分布发现, 浮选柱较浮选机对 -38 μm 颗粒具有回收能力好、分选效率高等特点。

参考文献:

- [1] 黄俊玮, 张成强, 郭珍旭. 萤石矿浮选研究进展 [J]. 现代矿业, 2017(5):129-132.
- [2] 钱愉红, 崔天放, 张菁. 萤石浮选捕收剂研究进展 [J]. 辽宁化工, 2015, 44(2):148-152.
- [3] 李丽匣, 刘廷, 袁致涛. 我国萤石矿选矿技术进展 [J]. 矿产保护与利用, 2015(6):46-53.
- [4] 任飞, 张多. 辽宁某混合型萤石矿选矿试验研究 [J]. 非金属矿, 2016, 39(6):79-81.
- [5] 黄俊玮, 张成强, 郭珍旭. 萤石矿浮选研究进展 [J]. 现

代矿业, 2017(577):129-132.

- [6] 张海军, 刘炯天, 王永田. 矿用旋流-静态微泡浮选柱的分选原理及参数控制 [J]. 中国矿业, 2006, 15(5):70-72.
- [7] 马子龙, 刘炯天, 曹亦俊, 等. 旋流-静态微泡浮选柱用于金川镍矿的可行性研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2009(2):32-35.
- [8] 陈文胜, 刘炯天, 李小兵, 等. 旋流-静态微泡浮选柱浮选萤石的影响因素分析 [J]. 金属矿山, 2008(5):100-102.
- [9] 周晓华, 刘炯天, 王永田, 等. 利用旋流-静态微泡浮选柱选萤石矿的试验室研究 [J]. 矿冶, 2003, 26(1):48-49.
- [10] 陈建建. 含云母方解石型萤石浮选试验研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015.
- [11] 张英, 胡岳华, 王毓华, 等. 硅酸钠对含钙矿物浮选行为的影响及作用机理 [J]. 中国有色金属学报, 2014(9):2366-2372.
- [12] 周利华, 陈志勇, 冯博, 等. 萤石浮选药剂研究现状与展望 [J]. 有色金属科学与工程, 2016, 9(4):91-96.
- [13] 李沛伦, 胡真, 汪泰. 硅酸钠水解组分对萤石活化浮选的干扰机理研究 [J]. 矿产综合利用, 2016(960):39-42.
- [14] 罗溪梅, 童雄, 王云帆. 萤石浮选药剂的研究状况 [J]. 湿法冶金, 2009(3):146-153.
- [15] 朱建光. 萤石浮选的几个问题 [J]. 国外金属矿选矿, 2004(4):4-9.
- [16] 艾光华, 严华山, 聂庆民, 等. 组合捕收剂浮选回收某尾矿中萤石的试验研究 [J]. 非金属矿, 2015, 38(4):43-45.

Experimental Research on Flotation Column Separation of Micaceous Calcite-type Fluorite

Liu Zhongyi^{1,2}, Ma Zilong², Liu Jie^{1,2}, Long Fei^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China; 2. National Engineering Research Center of Coal Preparation and Purification, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: The dissemination size of fluorite mine in Hunan is fine, which has the high content of calcite and mica. the complex composition of gangue results in low grade of rough concentrate and insufficient recovery capacity of scavenging in production. Therefore, the flotation tests which adopt the cyclonic-static micro-bubble flotation column were carried out. The results indicated that it can obtain the most favourable effect in the flotation when the throughput and oleic acid dosage for scavenging is 0.4 t/h, 50 g/t, respectively, and the dosage of rougher was sodium carbonate dosage 2000 g/t, sodium silicate dosage 1200 g/t, oleic acid dosage 140 g/t. Under this favourable flotation conditions, the results showed that fluorite concentrate containing CaF_2 77.93%, recovery of 91.59% were obtained by the continuous dressing of one roughing and one scavenging test. Compared with the similar operation conditions of conventional flotation cells, the grade of fluorite concentrate and recovery were increased by 4.08% and 3.98%, individually. The results of particle size analysis showed that the flotation column has better recovery capacity on -38 μm particles, and the separation efficiency is higher than flotation cells.

Keywords: Calcite-type fluorite; Mica; Flotation column; Flotation